



TITLE:

分子の世界の渋滞学: ガラス転移の
物理(第54回物性若手夏の学校
(2009年度), 講義ノート)

AUTHOR(S):

宮崎, 州正

CITATION:

宮崎, 州正. 分子の世界の渋滞学: ガラス転移の物理(第54回物性若手夏の学校(2009年度), 講義ノート). 物性研究 2010, 93(6): 956-972

ISSUE DATE:

2010-03-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/169253>

RIGHT:

「分子の世界の渋滞学 – ガラス転移の物理 –」

筑波大学 数理物質科学研究科 物理学専攻 宮崎 州正

ガラスとは、分子がランダムな空間配置を保ったまま、運動が凍結した状態のことである。これをガラスの定義とすると、窓ガラスに限らず、我々の身の回りには、ガラス的物質が満ち溢れていることに気がつく。ペンキや泥、豆腐やヨーグルト、さらには砂の山も一種のガラスだ。ランダムさを上手に制御して機能する我々生き物も、ある意味ガラス的物質と言ってよいかもしれない。この運動の凍結は、液相にある物質の温度や圧力を急激に下げる、または上げることにより引き起こされる。これをガラス転移と言う。ガラス転移は所謂結晶化ではない。見かけ上、相転移的な特徴も結晶的長距離秩序も示さないまま、特徴的な時間スケールだけが巨視的に発散する、非常に不思議な現象である。ガラス転移は、いわば分子達が交通渋滞を起こした状態なのだ。では、なぜ交通渋滞が起こるのか。そもそも、ガラス転移は純粋に動力的な転移なのか。それとも背後に我々の目に見えない熱力学的転移が隠れているのだろうか。この分子の世界の交通渋滞を引き起こす張本人を探して、現在も、活発に研究が行われている。この講義ノートでは、ガラス転移の「平均場理論」とも呼ばれるモード結合理論を中心に、その基礎と最新の研究成果を紹介したい。

1 はじめに – ガラス転移とは何か –

ガラスとはいったい何だろうか。ガラスは人類最古の人工材料であり、金属に次いで最も生活になじみが深い物質である。ガラスを作る方法は、数千年以上前から知られている。しかし、なぜ、そして、どのようにガラスができるのかは未だによく判っておらず、現在の物性物理学に残された最大の疑問の一つと言われている。液体を融点以下に急冷すると、結晶化をし損なって過冷却液体となる。さらに温度を下げていくと、過冷却液体の粘性は劇的に増加し、やがてアモルファス状に凍結する。これがガラス転移と呼ばれる現象である [1]。温度の代わりに、圧力や密度を大きくしても同様の転移が起こる。また、ガラス転移は分子性液体だけでなく、高分子液体やコロイド分散系のようなソフトマターでも広く観測される。ガラス転移は、直感的には、液体中の分子が温度低下や密度増加によって運動し

にくくなり、結晶の秩序構造を見つける前に(核生成する前に)、交通渋滞を起こしてしまう現象である。しかし、これを物理的に正確に理解しようとする、たちまち難しくなる。そもそも、ガラス転移の定義すら判然としていないのである。

まず、ガラス転移点(T_g)とは何か。 T_g には、観測の方法の違いによって2種類の定義がある。

1つは、系の巨視的なダイナミクスの測定から定義する方法である。それによると、「過冷却液体の粘性係数が 10^{13} poiseに達したときの温度」を T_g と呼ぶ。図1.1(a)は、何種類かの典型的な過冷却液体の粘性係数の温度依存性をプロットしたものである。 T_g/T を横軸に取り、縦軸に粘性係数を対数で表したこの図は、粘性係数が低温で発散的に増大していることを示している。 T_g は、通常の粘度計で粘性係数を測定できなくなる温度、として人為的に定義されているのである。一般に、粘性係数は系の緩和時間に比例するから、 T_g は同時に、観測時間が緩和時間を追い抜いてしまい、測定が不可能となる温度、ということもできる。

さて、図1.1(a)を見ると、 SiO_2 (シリカ)などは比較的よく直線に乗っている、つまりアレニウスの振舞いをしていることがわかる。一方、OTP(オルソターフェニル)などの低分子液体では、非常に強い非アレニウスの振舞いをしていることがわかる。これらの振舞いは、Vogel-Fucher(VF) 則と呼ばれる経験則、

$$\eta = \eta_0 \exp \left[\frac{B}{T - T_0} \right] \quad (1.1)$$

を用いてフィットすることが多い。ここで、 B や T_0 ($< T_g$) はフィッティングパラメータである。VF 則は、粘性係数が T_0 において発散することを表している。このことは、 T_g 以下のある温度 T_0 で、何らかの「相転移」が存在する可能性を示唆している。

ガラス転移点のもう1つの定義は、系の熱測定から定めるものである。それによると、「比熱に異常が現れる温度」を、 T_g と呼んでいる。図1.1(b)は、液体と結晶状態のエントロピーの差、 $\Delta S = S_{\text{liquid}} - S_{\text{crystal}}$ の温度依存性の概念図である。高温の液体を急冷すると、本来、融点 T_m での結晶化に伴い、 ΔS は0へと不連続に変化するべきところであるが、核生成する機会を逸した系の ΔS は、 T_m 以下で

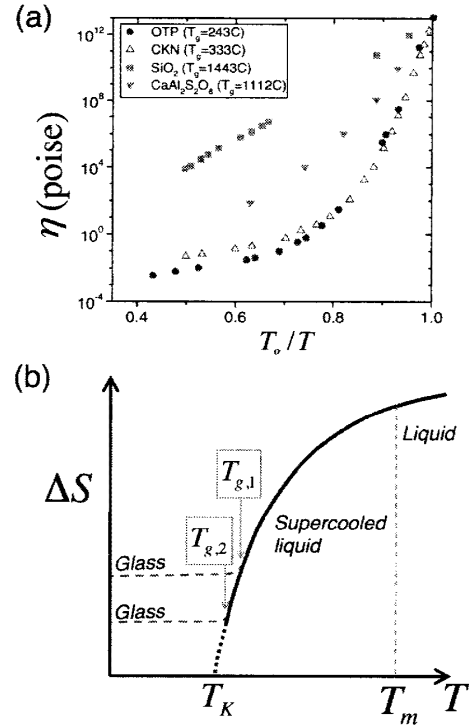


図 1.1: (a) ガラス化しやすい様々な過冷却液体の粘度の温度依存性。(文献 [2] より) (b) 液体と結晶のエントロピーの差 $\Delta S = S_{\text{liquid}} - S_{\text{crystal}}$ の、温度依存性の概念図。

も連続的な変化をする。この過冷却状態のエントロピーは、温度低下とともに減少する。同時に分子運動の緩和は遅くなっていく。すると、ある温度で緩和時間が観測の時間スケールを追い抜いてしまう。この温度以下では、観測の時間スケールで過冷却液体の分子運動が凍結しているように見える。そのため、その温度を境にして、見かけ上、エントロピーの減少が突然鈍り始め、固相のような温度依存性を示すようになる。また、その傾きである比熱 $c_p = T(\partial S/\partial T)_p$ は、急激にジャンプする。この温度を T_g と定義する。多くの過冷却液体では、この T_g と、先に粘性係数で定義した T_g はほぼ等しい [2]。粘性係数は緩和時間に比例するので、これは驚くべきことではない。この比熱の跳びによる T_g の定義もまた曖昧で、観測の時間スケールに依存して変化してしまう。実際、急冷速度を遅くすると T_g は減少する (図 1.1(b) の $T_{g,1}$ と $T_{g,2}$)。

では、急冷速度を遅くしていった極限には何があるのだろうか。この図から想像すると、 ΔS はそのまま下がっていき、もし何も起こらなければ、ある温度 T_K で $\Delta S < 0$ となる、つまり無秩序相である液体のエントロピーが、結晶のエントロピーよりも小さくなる、という奇妙なことが起こる [3]。これが、いわゆる Kauzmann のパラドクス、またはエントロピー危機と呼ばれる問題である。 T_K は Kauzmann 温度と呼ばれている。 T_K は、式 (1.1) で定義した T_0 の値に近いことが多く、この温度で何が起こっているのかを理解することが、ガラス転移の根源的な問題である。

以上が、ガラス転移点の定義である。最初に述べたように、ガラス転移は分子の交通渋滞である。つまり分子間距離程度の長さのスケールに起源を持つ現象である。従って、ガラス転移を理解するためには、微視的なスケールでのダイナミクスをつぶさに観測しなくてはならない。この目的のためによく調べられている量は、微視的な物理量に対する時間相関関数である。分子間距離程度のスケールでも保存する物理量は密度場、 $\rho(\mathbf{r}, t)$ であるから、その相関関数を調べるのが適当である。特に中性子散乱や光散乱実験、シミュレーションで調べられるのは、これをフーリエ変換して波数 (\mathbf{k}) 表示にした密度場、 $\rho_{\mathbf{k}}(t)$ の相関関数

$$F(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \langle \delta \rho_{\mathbf{k}}(t) \delta \rho_{\mathbf{k}}^*(0) \rangle \quad (1.2)$$

である。ここで、 $\delta \rho_{\mathbf{k}} = \rho_{\mathbf{k}} - \langle \rho_{\mathbf{k}} \rangle$ は密度揺らぎ、“*” は複素共役、 N は全分子数を表す。粒子全部ではなく、一つの粒子の密度にのみ注目した、自己相関関数 $F_s(\mathbf{k}, t)$ もよく調べられる量である。 $F(\mathbf{k}, t)$ と $F_s(\mathbf{k}, t)$ は、基本的に似た振舞いをすることが知られている。

図 1.2(a) に、ガラス転移点近傍での $F_s(\mathbf{k}, t)$ の典型的な振舞いを示した。Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルで相互作用する 2 成分液体 (2 成分にするのは、ガラス化しやすくするためである) に対して、シミュレーションで得られた結果である。 $F_s(\mathbf{k}, t)$ は高温では指数関数的な振舞いを示すが、温度が低くなるに従って緩和が急激に遅くなることがわかる。

図 1.2(b) には、図 1.2(a) に対応した温度における、静的構造因子 $S(k) = N^{-1} \langle |\delta \rho_{\mathbf{k}}(0)|^2 \rangle = F(k, t=0)$ をプロットした。これは、要は動径分布関数 $g(r)$ のフーリエ変換のことで、分子の空間配置の情報を表している静的な関数である。興味深いことに、高温から低温にかけてダイナミクスが劇的に変化しているにもかかわらず、 $S(k)$ はピークの高さが連続的にわずかに変化するだけで、特に異常が見られない。ガラス転移は、感受率などの静的な物理量に異常が現れる通常の平衡相転移とは、全く異なるのである。さて、 $F_s(k, t)$ に代表される時間相関関数の特徴は、長時間に涉って台地状のプラトーが現れ、緩和が2段階になっている点である。このプラトーは、1つの分子が、周囲の分子に囲まれて捕らえられてしまい、身動きできなくなるために現れる。この効果は、鳥籠 (cage) 効果と呼ばれている。プラトーが現れる時間領域はベータ緩和領域と呼ばれており、代数的な遅い緩和を示すことがわかっている。十分な時間が経てば、鳥籠を形成している分子達は配置換えを起こすので、分子は鳥籠から逃げ出すことができる。これがプラトーからゼロへの緩和を表しており、アルファ緩和 (構造緩和) 領域と呼ばれている。図 1.2(a) に見られる緩和の特徴は、 $F_s(k, t)$ だけでなく、様々な物理量の時間相関関数や応答関数に対しても観測されており、ガラス転移点近傍での、普遍的なダイナミクスを表していると言ってよい。以上、ガラス転移の定義と特徴を、巨視的、熱力学的、そして微視的な視点から述べた。

ではなぜガラス転移は物理学の問題として、それほど重要なのか、あるいは面白いのか？ 熱力学の相図中の出来損ないの一点に過ぎないガラス転移点に、我々はなぜ心血を注ぐのか？ 一つの理由は、ガラス転移におけるダイナミクスの普遍性と多様性であろう。転移点近傍ではあらゆる空間スケールのダイナミクスが一斉に遅くなる。多くの物理現象においては、遅いダイナミクスの存在は、そのまま、長い空間スケールの揺らぎの存在を意味する。特に、臨界現象 (2次相転移) ではそうである。しかし、ガラス転移ではそれが分子スケールでも起きている。しかも、(少なくとも見かけ上は) なんら分子の配置に異常が見られないにも関わらず、である。また、ダイナミクスが単に遅いというだけではなく、そのダイナミク

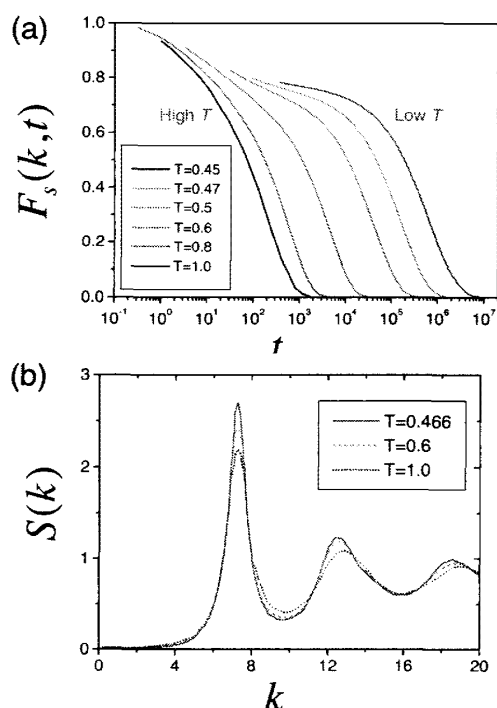


図 1.2: (a) シミュレーションで得られた、2 成分液体の $F_s(k, t)$ の時間依存性。温度が $T = 1.0$ 以下になると、ガラス系に特徴的なプラトーが出現する。(b) 静的構造因子 $S(k)$ の波数依存性。(文献 [4] より) (a)、(b) ともに、2 成分中片方の成分に対する量をプロットした。

スは、系の詳細によらないのである。同時にそのダイナミクスは、実に多彩である。10桁以上に及ぶ、幅広い時間スケールの大海原に、べき的や非指数的なダイナミクス、波長に依存しない(あるいは敏感に依存する)ダイナミクスなどが共存する。ガラス転移は、異常なダイナミクスの宝庫さながらである。

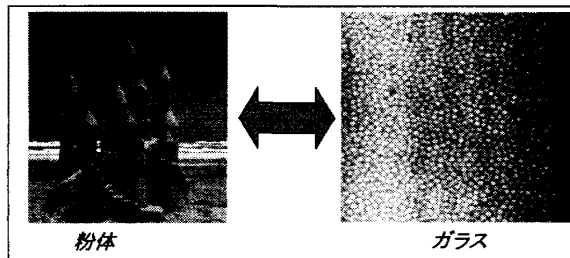


図 1.3: ガラス転移 (液体) とジャミング転移 (粉体) の違いは何か?

あるだろう。これは砂の粒々が交通渋滞を起こしているからである。ではこれをガラス転移と呼んでいいだろうか(図 1.3)? 実は、これは非常に難しい未解決の問題であり、答はまだ分かっていない。砂や粉のような物質を粉体と呼ぶ。薬ビンの中の錠剤も、ビー玉の山も、米櫃の中の米も、みな粉体である。粉体と液体の最も大きな違いは、前者には熱揺らぎが存在しないことである。この粉体が詰まって動けなくなる状態を、文字通りジャミング転移(jamming とは交通渋滞という意味だ)と呼ぶ。ガラス転移とジャミング転移を統一的に理解しようという研究は、最近、非常に活発であり、最もホットな話題だ。

もうひとつ、ガラスとは「分子がランダムな配置を持ち、ダイナミクスが異常に遅くなった状態」とも表現した。そのような状態はガラスだけではない。たとえば、豆腐やヨーグルトのようなゲル(より正確には、球状のコロイド粒子が数珠つなぎになったコロイドゲル)も、ランダムでダイナミクスが遅い状態だ(図 1.4)。では、ガラスとコロイドゲルを分けているものは何だろう? 直観的には、コロイドゲルとは、一度くっつくとな離れられないような粒子達が凝集してネットワーク構造を作った状態のことだ。つまり、コロイドゲルとは、粒子間の引力によって引き起こされるランダム状態である。一方、ガラスは、粒子が大きさを持っているために、高密度で動けなくなる状態である。つまり、粒子間の斥力がガラス化を引き起こしているのである。この引力と斥力の違いが、どのようにガラスとゲルを分け隔てているのだろうか。これも完全に解明されていない問題である。

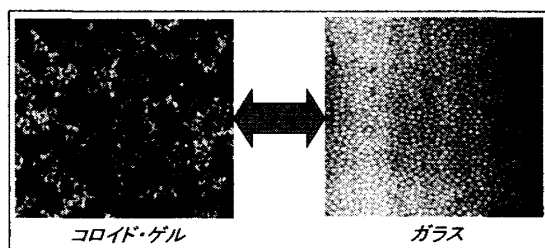


図 1.4: ゲル (コロイドゲル) は引力によりランダムな空間配置を、ガラスは斥力によりランダムな空間配置をとった状態。

結局のところ、ガラス転移は正体は何であろうか? ガラス転移は熱力学的な平

平衡相転移だろうか？ ある有限の温度（それが T_K である）で何らかの平衡相転移が起こり、そこで ΔS が特異点を持てば、Kauzmann パラドクスは回避されるだろう。そうだとすると、それは2次相転移か、それとも新しい種類の相転移か。また転移点で何の対称性が破れるのか。はたまた、**ガラス転移は純粋な動的転移だろうか？** 熱力学的に何も異常がなくとも、純粋に動力学的な理由で運動が凍結する、ということはある得る。つまり、熱力学的な安定状態はちゃんと存在し相転移もないのに、そこへ辿り着く道筋が何らかの理由で閉ざされてしまって、ガラス化するという考え方だ。どちらが正しいシナリオだろうか。

この問いに理論的に答えようとする試みは、星の数ほどあるが、その中で最も代表的なものを挙げよう。最も直観的にわかりやすく、また本質をよくとらえていると考えられる描像は、エネルギーランドスケープ理論である。これはガラス転移点近傍では、液体の分子の配置が巡ることができるエネルギーが多く、多くの山に囲まれた形をしており、その谷の一つに捕らわれると、なかなか飛び出すことが出来ないために、ダイナミクスが遅くなるという考え方だ。図 1.5 は、分子の空間配置を横軸（実際には $3N$ 次元の座標である）に取り、縦軸にポテンシャルエネルギーを取ったものである。結晶状態に対応する熱力学的に真に安定な状態は確かに存在するが、系のダイナミクスはそれがあろうと無かろうと無関係に遅くなっていくことは想像できるだろう。温度が低くなれば、系が巡ることができるエネルギーも減っていき、やがて極小点で運動が止まってしまう。この考えは、ガラス転移の原因を熱力学に求めるものである。アイデアとしては、非常にわかりやすい。しかし、このランドスケープは、具体的にエントロピーのような熱力学関数とどのように結び付いているのか。そして、その熱力学はダイナミクスとどのように結び付いているのか。そもそも一つの谷に落ち込んでいる状態を、分子の配置として見たとき、何が谷を作って、何が原因で動きにくくなっているのか。少しでも定量化しようとする分らないことだらけである。

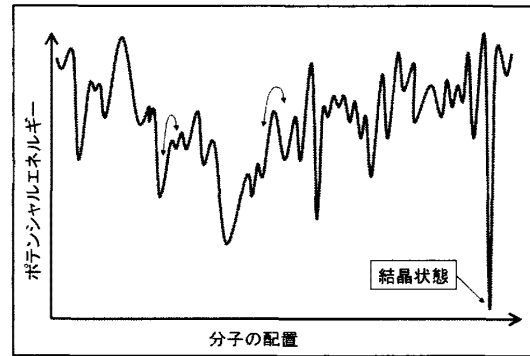


図 1.5: 分子の空間配置とエネルギーの関係

これと全く違うアプローチとして、伝統的な液体の運動論を高密度・低温側へ拡張しようという試みがある。これが本稿の主題である、モード結合理論 (mode coupling theory, MCT) である [5]。この MCT は、ガラス転移点近傍のスローダイナミクスを第一原理的に扱うことができるほとんど唯一の理論である。ここで、「第一原理的」とは、一切のパラメータを外部から与えずに、定量的にダイナミクスを記述できる、という意味である。MCT でインプットとして使われるのは、温

度と密度、そして $S(k)$ のような分子配置の情報のみである。MCT は、図 1.2(a) に示したような相関関数の振舞いを、図 1.2(b) のような静的な情報だけを使って、見事に説明することができる。そのため、MCT は、ガラス転移研究者の間で、一躍注目を集めることとなった。しかし、MCT の深刻な欠点も早くから指摘されている。MCT は、 T_g よりも高いある温度 T_c で、相関関数の緩和時間が発散することを予測してしまうのだ。この温度の前後で、 $S(k)$ は、図 1.2(b) のように、連続的にしか変化しないから、MCT が記述する緩和時間の発散は、純粋に動力学的な起源を持つ。しかし、これを以って、MCT が先に述べたガラス転移が純粋に動力学的転移のシナリオを支持している、と考えるのは早計である。MCT が記述する動的転移は、現実のガラス転移ではなく、理論の不完全さに起因する言わば偽物の転移なのだ。実際には、 T_c と T_g の中間の温度領域では、エネルギーランドスケープ上の熱活性化過程が、ダイナミクスの主要な機構として登場すると信じられている。では、MCT はエネルギーランドスケープ描像とどのように関係しているのか。MCT は、ある種のスピングラスの平均場模型に対する動的方程式と数学的に等価であることから、ガラス転移の「平均場理論」と呼ばれている [6]。この「平均場理論」が、ガラス転移で果たす役割は何だろうか。これら深い問題を、ここで論じ尽くすことはできない。本稿では、ガラス転移の「平均場理論」入門として、MCT の基礎と、ガラス転移の最新的话题を紹介したい。

2 モード結合理論とは何か

モード結合理論 (MCT) は、 $F(k, t)$ や $F_s(k, t)$ のような 2 体の時間相関関数に対する、記憶を含んだ非線形方程式である。1 成分の液体やコロイドに対する MCT は、以下の式で与えられる。

$$\frac{\partial F(k, t)}{\partial t} = -\mu_k \left\{ F(k, t) + \int_0^t dt' M(k, t-t') \frac{\partial F(k, t')}{\partial t'} \right\} \quad (2.1)$$

ここで、 μ_k は粒子 (分子) の短時間における拡散的振舞いを特徴づける係数である。右辺第 2 項の $M(k, t)$ が、ガラス転移を引き起こす、強い多体相関の効果を記述する項で記憶関数と呼ばれている。MCT によると、記憶関数は

$$M(k, t) = \frac{S(k)}{2\rho_0 k^2} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} V_{\mathbf{k}}^2(\mathbf{q}, \mathbf{k}-\mathbf{q}) F(|\mathbf{k}-\mathbf{q}|, t) F(\mathbf{q}, t) \quad (2.2)$$

と書かれる。ここで、 $\rho_0 = N/V$ は系の数密度、 $V_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \equiv \rho_0 \left\{ \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{q}_1 c(q_1) + \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{q}_2 c(q_2) \right\}$ はバーテクス関数と呼ばれる量である。 $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ は単位波数ベクトル、 $c(k) \equiv \{1 - 1/S(k)\}/\rho_0$ は直接相関関数と呼ばれる量で、一種の有効相互作用である [7]。この $V_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$ は、異なる波長 (モード) 間の相互作用を表す結合定数であり、「モード結合」理論という名前はここに由来する。

さて、1984年のGötzeらの研究が、MCTがガラス転移に応用された最初であろう。ガラス転移のMCTが、現在の形に纏まるまでには、非平衡統計物理学の発展と歩調を合わせた長い歴史がある [8]。もともと、MCTは動的臨界現象や乱流の長距離相関を説明するため

に導入された理論である [9]。基本的に臨界現象では、長時間長距離でのスケールが重要であるから、微視的なスケールについては粗視化した流体力学的記述が有効である。その流体力学的方程式は、秩序変数や流速場といった、ゆっくりと動く変数によって記述される非線形方程式である。MCTは、長距離相関の原因となる非線形項を、実効方程式に繰り込む処方箋であった。

一方、1960年代から、Boltzmann方程式に始まる気体分子運動論を高密度気体へ系統的に拡張しようと試みられていた。その頃、熱力学量に対するビリアル展開のような通常の密度展開が、運動論では破綻することが知られていた [8]。しばらくして、シミュレーションにより、高密度気体の時間相関関数の緩和が $t^{-3/2}$ のように代数的に振舞うことが発見された [10]。いわゆる long-time tail である。long-time tail の存在は、微視的な分子衝突の時間スケールと、巨視的な流体力学の時間スケールの間に、はっきりとした乖離がないことを意味しており、統計力学の深刻な問題として注目を集めた。密度展開の破綻と long-time tail はいずれも、次々と起こる分子衝突の間に動的な相関があることが原因である (図 2.1)。この相関は、一度衝突した分子の 1 組のペアが、巡り巡ってしばらくすると、再び衝突 (リング衝突) することに由来している。そのことは、分子衝突によって誘起された運動量がなかなか減衰しないことを意味しており、その結果、単純な密度展開で見積もった場合に比べて、分子は動きやすくなる。Back flow と呼ばれる、この効果が密度展開が破綻した原因だったのだ。これを運動論の言葉で書くと、輸送係数に運動量の相関関数の長距離相関が繰り込まれた形となる。その式が、輸送係数に現れる臨界異常を説明するために開発された MCT の表現と同じであることから、気体運動論と MCT の手法が融合することとなった。1970 年代半ばには、さらに密度の大きい液体に対して、MCT を拡張する試みが現れた。液体では粘性が大きいため、運動量の長距離相関は弱まってしまう。また、高密度でのダイナミクスは、分子間距離程度の長さのスケールが重要であるが、そのスケールでは運動量は速く減衰してしまう。このような微視的な空間スケールでの唯一の保存量は密度場である。密度と運動量の 2 変数を巧みに取り入れた、液体に対する MCT は、70 年代後半に定式化された [11]。このアイデアを液体よりもさら

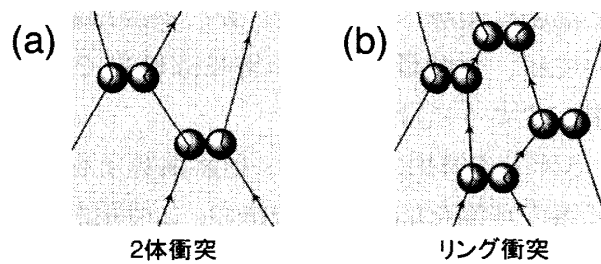


図 2.1: 希薄気体のダイナミクスは、(a) のように独立した 2 体衝突の足し合わせで記述できるが、密度が高くなると、(b) のようなリング衝突が重要になる。

に高密度領域へ拡張したのが、過冷却液体に対する MCT である。過冷却液体においては、運動量モードの寄与は無視できて、代わりに密度モードが主要な役割を果たすようになる。

MCT の導出方法には、射影演算子を用いた方法と、非線形ランジュバン方程式に場の理論を応用する方法の、2 種類がある。これらの方法は、いくつかの成書で解説されている (例えば [9, 12])。ここで、後者の場の理論の方法を用いた MCT の導出法を纏めておくことにする。

出発点は、過冷却液体に対する非線形ランジュバン方程式である。ここでは話を簡単にするために、液体の代わりにコロイド分散系を考えよう。ガラス転移点近傍の遅いダイナミクスに注目する限り、分子であろうとコロイドであろうとその本質は変わらない。ニュートン力学の代わりに、ブラウン運動がダイナミクスの素過程を支配しているだけのことである。そのため、コロイド系は液体の巨視的モデルとして、しばしば使われるのだ。コロイド粒子のブラウン運動は、以下の密度場 $\rho(\mathbf{r}, t)$ に対するランジュバン方程式で与えられる。

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D_0 \nabla \cdot \left\{ \nabla \rho(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{k_B T} \rho(\mathbf{r}, t) \nabla \int d\mathbf{r}' v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}', t) \right\} + f_\rho(\mathbf{r}, t) \quad (2.3)$$

である。右辺第一項は、通常の拡散項である。第二項がコロイド粒子間の相互作用を表している。密度場に対するランダム力 $f_\rho(\mathbf{r}, t)$ は、以下の性質を満たす。

$$\langle f_\rho(\mathbf{r}, t) f_\rho(\mathbf{r}', t') \rangle = -2D_0 \nabla \cdot \nabla' \rho(\mathbf{r}, t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (2.4)$$

これはいわゆる第 2 種揺動散逸定理であり、系が熱平衡状態にあることを保証する [13]。式 (2.4) の右辺に、密度場が現れることに注意してほしい。つまり式 (2.3) は、multiplicative ノイズを含んだランジュバン方程式となっている。ここで、さらに話を簡単にするために、式 (2.3) を思い切って単純化し、全ての量をスカラーにして、

$$\dot{x} = -\mu x + \frac{1}{2} \nu x^2 + f \quad (2.5)$$

を考えよう。 ν が相互作用の強さを表す定数で、バーテクスと呼ぶことにする。まず式 (2.5) で、非線形項とランダム力の両方を非斉次項とみなして形式的に解くと、

$$x(t) = \int_{-\infty}^t dt' G_0(t - t') \left\{ \frac{1}{2} \nu x^2(t') + f(t') \right\} \quad (2.6)$$

となる。ここで、 $G_0(t) = e^{-\mu t}$ を裸のプロパゲータと呼ぶことにする。式 (2.6) の非斉次項に入っている非線形項にこの形式解を繰り返し使うと、バーテクスについて展開ができて、

$$x(t) = G_0 \otimes f + \frac{1}{2} \nu G_0 \otimes (G_0 \otimes f)^2 + \frac{1}{4} \nu^2 G_0 \otimes (G_0 \otimes f) G_0 \otimes (G_0 \otimes f)^2 + \cdots \quad (2.7)$$

と書くことができる。ここで、時間積分を $A \otimes B \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dt' A(t-t')B(t')$ のような記号で定義した。

式(2.7)をダイアグラムを使って、

$$x = \text{---}\rightarrow\text{---}\times + \text{---}\rightarrow\bullet\begin{array}{l} \nearrow\text{---}\times \\ \searrow\text{---}\times \end{array} + 2 \times \text{---}\rightarrow\bullet\begin{array}{l} \nearrow\bullet\searrow\text{---}\times \\ \nearrow\text{---}\times\searrow\bullet \end{array} + \dots \quad (2.8)$$

と書くことにする。ここで、矢印のついた線 $\text{---}\rightarrow\text{---}$ は $G_0(t)$ を、 \times 印はランダム力 $f(t)$ を、そして点 \bullet はバーテックス、 $\nu/2$ を表す。これらのダイアグラムを右と左から掛け合わせて、 \times 印(ランダム力)の積の平均を取ると、相関関数 $C(t) = \langle x(t)x(0) \rangle$ を計算することができる。これを実行した結果は、

$$C(t) = \text{---}\rightarrow\text{---}\times\text{---}\leftarrow\text{---} + \text{---}\rightarrow\bullet\begin{array}{c} \nearrow\text{---}\times\searrow\text{---}\leftarrow\text{---} \\ \searrow\text{---}\times\nearrow\text{---}\leftarrow\text{---} \end{array} + \text{---}\rightarrow\bullet\begin{array}{c} \nearrow\bullet\searrow\text{---}\times\searrow\text{---}\leftarrow\text{---} \\ \nearrow\text{---}\times\searrow\bullet\searrow\text{---}\leftarrow\text{---} \end{array} + \dots \quad (2.9)$$

となる。ここでの \times 印は、ランダム力の積の平均を表す。式(2.9)で最初のダイアグラムは、 $\nu = 0$ の場合の、式(2.5)の解 $C_0(t) = \langle x^2 \rangle e^{-\mu t}$ である。第2項と第3項は、1ループダイアグラムと呼ばれる。式(2.9)の展開は無限に続き、様々なダイアグラムが現れる。式(2.9)には2種類の線が登場する。1つは $\text{---}\rightarrow\text{---}\times\text{---}\leftarrow\text{---}$ 、もう1つは $\text{---}\rightarrow\text{---}$ である。前者は、左右から入ってくる矢印に挟まれた左右対称のダイアグラムであり、これは第ゼロ近似の(裸の)相関関数 $C_0(t)$ に他ならない。一方、後者の1方向を向いた矢印は裸のプロパゲータ $G_0(t)$ を表している。ここで、思い切ってここに登場した、 $C_0(t)$ を $C(t)$ に、そして $G_0(t)$ を $G(t)$ で置き換えてしまおう。場の理論の言葉では、これは似たような形をした高次のダイアグラムを全部足し合わせてしまうことに相当する。ここで登場した、「裸ではない」プロパゲータ $G(t)$ とは、要するにランダム力に対する系の応答関数のことで、

$$G(t-t') = \left\langle \frac{\partial x(t)}{\partial f(t')} \right\rangle \quad (2.10)$$

で定義される量である。さて、式(2.9)で高次のダイアグラムを無視した上で、これを数式に翻訳しよう。この式の両辺を、 $G_0(t)$ で割ると、 $G_0^{-1}(t) = (\partial/\partial t + \mu)\delta(t)$ であるから、

$$\begin{cases} \frac{\partial C(t)}{\partial t} = -\mu C(t) + \int_{-\infty}^0 dt' \Sigma_C(t-t')G^\dagger(t') + \int_{-\infty}^t dt' \Sigma_G(t-t')C(t') \\ \frac{\partial G(t)}{\partial t} = -\mu G(t) + \delta(t) + \int_0^t dt' \Sigma_G(t-t')G(t') \end{cases} \quad (2.11)$$

となる。ここで、

$$\Sigma_C(t) = \frac{1}{2}\nu^2 C^2(t) = \text{---}\rightarrow\bullet\begin{array}{c} \nearrow\text{---}\times\searrow\text{---}\leftarrow\text{---} \\ \searrow\text{---}\times\nearrow\text{---}\leftarrow\text{---} \end{array} \quad \Sigma_G(t) = \nu^2 C(t)G(t) = \text{---}\rightarrow\bullet\begin{array}{c} \nearrow\text{---}\times\searrow\text{---}\rightarrow\text{---} \\ \searrow\text{---}\times\nearrow\text{---}\rightarrow\text{---} \end{array} \quad (2.12)$$

は、場の理論の用語で自己エネルギーと呼んでいる量である。ダイアグラムを太い線で表したのは、 $C(t)$ や $G(t)$ が裸の量ではないことを強調するためだ。式 (2.11)–(2.12) が、MCT 方程式である。このダイアグラムからもわかるように、場の理論の言葉では、MCT はバーテックス補正無しの 1 ループ近似とも呼ばれることがある。以上、非線形ランジュバン方程式をダイアグラムを使って展開すると、自然に相関関数とプロパゲータの非線形連立方程式が導出されることがわかった。 $C(t)$ と $G(t)$ が独立に出てきた理由は、出発点となった式 (2.5) だけでは、系が熱平衡状態にあるのか否かを特定できないことの直接の帰結である。系が熱平衡になることを保証しているのは、式 (2.4) のような関係、あるいはそれと等価であるが、相関関数 $C(t)$ と応答関数 $G(t)$ の間にある関係式である、揺動散逸定理

$$\mu\langle x^2 \rangle G(t) = -\frac{dC(t)}{dt} \quad (2.13)$$

である。これを用いると、式 (2.11) において $G(t)$ を消去し、 $C(t)$ で閉じた方程式を得ることができる。まず、式 (2.11) の第 1 式の最後の積分を、

$$\int_{-\infty}^t dt' \Sigma_G(t-t')C(t') = \int_{-\infty}^0 dt' \Sigma_G(t-t')C(t') + \int_0^t dt' \Sigma_G(t-t')G(t') \quad (2.14)$$

と分けると、右辺第 1 項は、式 (2.13) を用いて、

$$\int_{-\infty}^0 dt' \Sigma_G(t-t')C(t') = \frac{1}{\mu\langle x^2 \rangle} \Sigma_C(t)C(0) - \int_{-\infty}^0 dt' \Sigma_C(t-t')G^\dagger(t') \quad (2.15)$$

と書き換えられる。ここで部分積分を使った。同様に、式 (2.14) の右辺第 2 項は

$$\begin{aligned} & \int_0^t dt' \Sigma_G(t-t')G(t') \\ &= \frac{1}{\mu\langle x^2 \rangle} \Sigma_C(0)C(t) - \frac{1}{\mu\langle x^2 \rangle} \Sigma_C(t)C(0) - \frac{1}{\mu\langle x^2 \rangle} \int_0^t dt' \Sigma_C(t-t') \frac{dC(t')}{dt'} \end{aligned} \quad (2.16)$$

と書ける。式 (2.15) と (2.16) を式 (2.11) に代入すれば、いくつかの項がキャンセルして、最後に

$$\frac{\partial C(t)}{\partial t} = -\mu_{\text{eff}} C(t) - \int_0^t dt' M(t-t') \frac{dC(t')}{dt'} \quad (2.17)$$

を得る。ここで、 $\mu_{\text{eff}} = \mu - (\mu\langle x^2 \rangle)^{-1} \Sigma_C(0)$ は再規格化された緩和係数、

$$M(t) = \frac{1}{2\mu\langle x^2 \rangle} \mathcal{V}^2 C^2(t) \quad (2.18)$$

は記憶関数である。これが、 $C(t)$ に対する MCT である。

以上の結果を、実際のコロイド分散系に対する方程式である、式 (2.3) に翻訳すると、式 (2.1) を得る。これが MCT の導出方法である。この導出からも明らかのように、MCT は非常に荒い近似理論である。にもかかわらず、かなり広い温度範囲で、過冷却液体の実験やシミュレーションの結果を、定量的に説明することに成功している。

MCT から導かれる過冷却液体の振舞いや、その数学的な構造は精密に調べ尽くされている [5]。 $F(k, t)$ の全体的な振舞いを見てみよう。剛体球から成るコロイド分散系に対して、式 (2.1) を数値的に解いた結果が図 2.2 である。これは、様々な密度 ϕ に対して、 $F(k, t=0) = S(k)$ で規格化した $F(k, t)$ をプロットしたものである。通常の液体、たとえば図 1.2 に示したよ

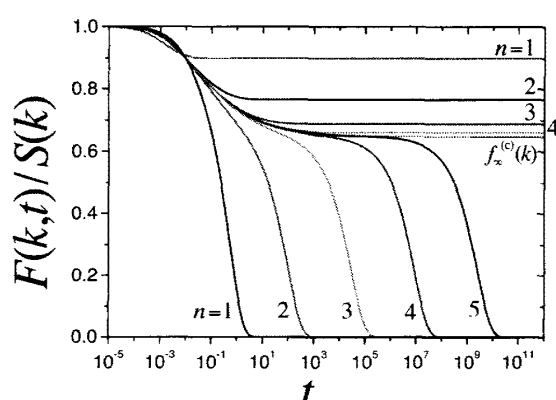


図 2.2: 式 (2.1) の解、 $f(k, t) = F(k, t)/S(k)$ 。 $\varepsilon = (\phi_c - \phi)/\phi_c = \pm 10^{-n}$ を定義して、 $n = 1, 2, \dots, 5$ を選んだ。

うな 2 成分 LJ 液体に対して MCT を適用しても、定性的に同じ振舞いが得られる。ただし、その場合には密度よりも温度がコントロールパラメータとして使われることが多い。

さて図 2.2 で、ゼロに緩和する曲線を見る限り、図 1.2(a) で示したガラス転移点近傍に特有の階段型の緩和を、定性的によく再現している。 $F(k, t)$ は、初期の早い緩和の後、長いプラトー (ベータ緩和) を経て、最後にゼロに緩和 (アルファ緩和) をする。この図が、実験・シミュレーションと違う大きな特徴は、密度がある値を超えたところでアルファ緩和が凍結して、 $F(k, t)$ が有限の値に留まることである。つまり、緩和時間が発散してしまうのである。この発散は、べき乗則

$$\tau_\alpha \approx |\phi_c - \phi|^{-\gamma} \quad \text{または} \quad \tau_\alpha \approx |T - T_c|^{-\gamma} \quad (2.19)$$

で与えられる。この突然の運動の凍結は、非エルゴード転移あるいは MCT 転移と呼ばれている。その転移点は、添え字 c を付けて ϕ_c 、あるいは温度をパラメータに選ぶ場合には T_c などと表す。この見せ掛けの $F(k, t)$ の凍結を除けば、図 2.2 で見られる $F(k, t)$ の振舞いは普遍的なものである。MCT 臨界点より低密度 (高温) 側では、MCT と、実験・シミュレーションで観測される $F(k, t)$ は、広い時間領域に涉りよく一致している。また、MCT 臨界点より高密度 (低温) 側においてすら、MCT はベータ緩和領域のダイナミクスの振舞いをある程度説明することに成功している。

このように素晴らしい成功を収めた MCT であるが、ガラス転移のすべてを説明できるわけではない。それらは全て、MCT の欠陥に由来するのである。何といても最大の欠点は、**MCT は T_c 以下でのダイナミクスを説明できない点**である。図 2.3 に、図 1.1(a) に示した粘性係数に、MCT の結果を重ねたものを示した。明らかに、高温側での MCT の一致は素晴らしい。しかし、それも最初の数桁だけで、図 2.2 に示したような非エルゴード転移のために、肝心の低温側でのダイナミクスを全く説明できていない。これは MCT の理論としての不完全さに由来する非

物理的な転移である。そこでは、エネルギーランドスケープ上の熱活性化過程が重要な役割を果たすと考えられているが、その効果はMCTでは全く考慮されていないのである。また、MCTはVogel-Fulcher則を説明できない。式(2.19)に示したように、MCTは、 τ_α の温度依存性が代数則に従うことを予測する。 τ_α と比例関係がある粘性係数 η も、同じ温度依存性を持つ。一方、第1章で述べたように、ガラス転移点 T_g 付近で、 η は式(1.1)で表されるVF則で良くフィットできることがわかっている。これは、 T_c と T_g の間で、 η の振舞いが大きく変わることの意味している。

このようなMCTの欠点の数々は、いずれもガラス転移の本質に関わる深刻なものである。このような欠点をあげつらい、MCTを批判することは易しい。MCTの導出を見てもわかるように、MCTでは多くの荒唐無稽な近似や仮定が使われており、非常に稚拙な理論である。このように考えると、MCTの様々な欠点に幻滅するよりも、むしろ、実験やシミュレーションとの定量的な一致に驚いてしまう。そもそもガラス転移現象は、ランダムネスとフラストレーションが多体効果と強くカップルした、究極の強相関係である。このような問題に、部分的にでも答えることができる第一原理理論が存在することが驚きなのである。問題は、 T_c または ϕ_c の向こう側にあるだろう、熱活性化過程におけるダイナミクスをどのように説明できるかであるが、これについてはまだ決定的な理論は存在しないのである。

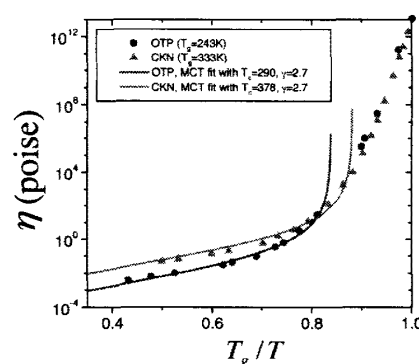


図 2.3: 図 1.1(a) のデータに、式 (2.19) によるフィットを重ねた。 T_c 以下で、代数則が大きく破れることがわかる。

3 ガラス転移と動的不均一性

繰り返しになるが、ガラス転移が平衡相転移であるとすれば、 T_K より高温で相転移の兆しとなるような臨界異常が、揺らぎの空間相関や比熱などの静的な物理量に現れそうなものであるが、現在のところ、それは見つかっていない。にもかかわらず、ダイナミクスのスローダウンは、 T_K よりかなり高温から現れている。ガラス転移を理解するためには、必然的にダイナミクスに真正面から取り組む必要がある。このスローダウンを引き起こしているのは、協同現象であることは間違いない。ならば、協同現象を特徴付ける長距離相関がある筈である。それを記述する秩序変数はどこに隠れているのだろう。この疑問の解決の糸口が見つかったのは、ようやく1990年も後半に入ってからである。このころ実験とシミュレーションによって、ガラス転移点近傍では、分子がまとまって早く動く領域と、遅く動く領域が存在し、それらが空間的に不均一に分布していることが明らかになっ

たのである [14, 15] (図 3.1)。「動的不均一性」 (dynamical heterogeneity) と呼ばれるこの概念こそ協同現象の実体であり、ガラス転移の鍵を握っているという期待が生まれ、現在のガラス転移研究の中心的話題となっている。

この動的不均一性について、もう少し詳しく説明しよう。通常の相転移では、磁化のような空間上の 1 点で定義される物理量 $\phi(\mathbf{r})$ が秩序変数であり、協同現象に伴う長距離相関は、その分散 $\chi^{(2)}(\mathbf{r}) \equiv \langle \delta\phi(\mathbf{r})\delta\phi(\mathbf{0}) \rangle$ に現れるのであった。一方、ガラス転移においては、**時空間上**の 2 点で定義される $\hat{G}_x(\mathbf{r}, t) \equiv \phi(\mathbf{r} + \mathbf{x}, t)\phi(\mathbf{r}, 0)$ が、重要な役割を果たす。この量を平均した量、 $G_x(t) \equiv \langle \hat{G}_x(\mathbf{r}, t) \rangle = \langle \phi(\mathbf{x}, t)\phi(\mathbf{0}, 0) \rangle$ は、 $F(k, t)$ のような 2 体時間相関関数である。 $G_x(t)$ は高温でゼロに緩和するが、ガラス転移点で有限の値に長時間留まるのであった。動的不均一性とは、この $\hat{G}_x(\mathbf{r}, t)$ の揺らぎがある空間相関を持ちながら、不均質に分布していることを言う。このことは、ガラス転移においては、 $\hat{G}_x(\mathbf{r}, t)$ が、秩序変数としての役割を果たすことを示唆している。そして、この「秩序変数」 $\hat{G}_x(\mathbf{r}, t)$ の時空間相関に、協同的な長距離相関が現れるのである。これを定量化するためには、「秩序変数」の分散

$$\chi_x^{(4)}(\mathbf{r}, t) \equiv \langle \delta\hat{G}_x(\mathbf{r}, t)\delta\hat{G}_x(\mathbf{0}, t) \rangle \quad (3.1)$$

を調べればよい。この量は、4 体相関関数と呼ばれている。この 4 体相関関数とそこに隠れている相関長を、シミュレーションにより定量化することに初めて成功したのは、山本と小貫である [17]。彼らは、隣接した分子のペアをボンドと呼び、それが時間とともにどのように変化するかをシミュレーションによりモニターした。ペアが独立に運動していれば、ボンドはすぐに拡散消滅してしまうが、動的不均一性が存在すれば、長時間にわたる時空間相関が残るであろう。このボンドの相関関数を彼らは計算したのである。ボンド相関関数は、式 (3.1) で定義した 4 体相関関数 $\chi_x^{(4)}(\mathbf{r}, t)$ の一種である。その後、 $\chi_x^{(4)}(\mathbf{r}, t)$ は、主にシミュレーションを用いた方法で盛んに研究されている。特によく調べられているのは、 $\chi_x^{(4)}(\mathbf{r}, t)$ を空間で積分した量 $\chi_4(t)$ である。これは非線形感受率と呼ばれている。図 3.2 に、2 成分 LJ 液体の $\chi_4(t)$ をプロットした。動的相関長の存在が明らかになった現在は、その相関長の臨界指数や、モルフォロジー（揺らぎの形）に焦点が当てられ、活発に議論されている。

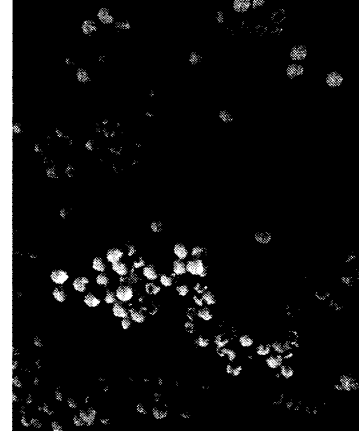


図 3.1: 実験が捉えた動的不均一性 [16]。ガラス転移点近傍におけるコロイド分散系において、早く動くコロイド粒子を大きい丸で、遅い粒子を小さい丸で表示した。早く動く粒子がクラスター状に纏まっていることがわかる。(ハーバード大学の D. A. Weitz グループのホームページより)

一方MCTは、2体相関関数 $G_x(t)$ (ここでは $F(k, t)$ など)に対して定式化されたものである。第1章で述べたように、MCTはガラス転移の「平均場理論」と呼ばれている。平均場理論であるためMCTは動的不均一性を説明することはできない、と考えられてきた。しかし、素朴に考えてみてもスローダイナミクスを記述する理論が、スローダイナミクスの原因である協同現象を説明できない、というのはいかにも不自然である。第一、臨界現象における平均場理論も、相関長の発散を記述できるではないか。ガラス転移の理論の現状は、「臨界現象における平均場理論のレベルに留まっている」と言われることがあるが、間違っている。「平均場理論すら満足にできない」と言うべきだろう。このような事情を背景に、最近、我々はMCTの枠組みの中で、式(3.1)のような高次相関関数を扱えるように拡張し、相関長を計算することに成功した[19]。結果の詳細は、文献[20]に譲るが、我々の結果は、MCTの枠組みの中で、時空揺らぎがガラス転移点近傍で時々刻々と変化していく様子を、鮮やかに表現している。

動的不均一性を、MCTの枠組みで捕らえることができたことは分かった。しかし、動的不均一性が完全に理解できたわけではないことは強調しなくてはならない。繰り返しになるが、MCTはガラス転移の本質の一部を確かに掴んでいるものの、全てではない。エネルギーランドスケープ描像が捕らえる活性化過程も常に存在するのである。これら全く異なる2つの考え方が、どのように現象に反映されているのかはまだわかっていない。

4 おわりに

以上、ガラス転移理論におけるMCTの基礎と最近のMCTの発展を紹介した。ガラス転移におけるMCTは、欠点を多く含みながらも、現在もなお目覚しく進展している現状が伝わればありがたい。MCTは、ガラス転移に対する高温側からのアプローチであり、伝統的な液体の運動論の自然な拡張となっている。そしてそれが、ガラス転移の「平均場理論」と呼ばれるのもごく自然であるように思われる。より低温領域では明らかに図1.5に示したような、熱活性化過程が重要となるだろう。しかしその全容を説明する理論はまだ存在しない。またMCTとの関係も明らかではない。これからの理解の進展が待たれるところである。

ここで取り上げた内容は、MCTに著しく偏っている。実際には、ガラス転移の

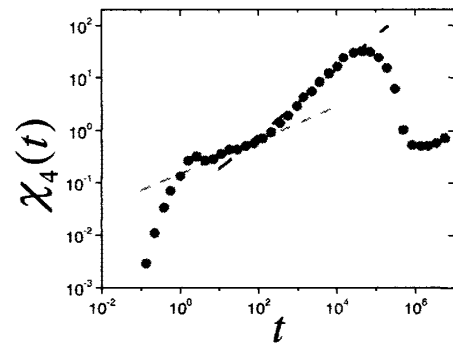


図 3.2: 2 成分 LJ 液体に対する $\chi_4(t)$ 。 $F(k, t)$ の緩和時間 τ_α に対応した場所に高いピークが、また、 $F(k, t)$ のプラトー領域に対応した、べき的な振る舞いが見られる。(文献 [18] より)

研究は、実に様々な視点から活発に行われている。それらをすべて紹介することはできない。ここでは、初学者でも読める代表的な教科書やレビューを紹介しておこう。

- A. Cavagna, "*Supercooled Liquids for Pedestrians*", arXiv:0903.4264 [6]:
イスラエルの某大学院での集中講義録である。MCT の平均場理論としての役割や、ランドスケープ描像との関係を中心に、初歩から最新の話題まで、分かりやすく解説されている。
- P. G. Debenedetti, "*Metastable liquids: Concepts and principles*", (Princeton Univ. Press, 1996) [1]:
第4章がガラス転移の章。私見であるが、ガラス転移の教科書としては一番わかりやすかった。

最後になるが、本稿は、雑誌「物性研究」に寄稿した MCT のレビュー [20] の抄録のようなものである。本稿で書き尽くせなかった詳細については、こちらを参照していただきたい。

参考文献

- [1] P. G. Debenedetti, "*Metastable liquids: Concepts and principles*", (Princeton Univ. Press, 1996).
- [2] C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids* **102**, 205 (1988); *ibid.* **131-133**, 13 (1991); *J. Phys. Chem. Solid* **49**, 863 (1988).
- [3] W. Kauzmann, *Chem. Rev.* **43**, 219 (1948).
- [4] M. Nauroth and W. Kob, *Phys. Rev. E* **55**, 657 (1997).
- [5] W. Götze, in "*Liquids, freezing and glass transition*", eds. J. P. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin, (Elsevier, 1989); W. Götze and L. Sjögren, *Rep. Prog. Phys.* **55**, 241 (1992).
- [6] A. Cavagna, arXiv:0903.4264 (2009).
- [7] J. P. Hansen and I. R. McDonald, "*Theory of simple liquids*", (Academic Press, 1986).
- [8] 川崎恭治, *固体物理* **2**月号, 153 (1996).
- [9] 川崎恭治, "非平衡と相転移—メソスケールの統計物理学—", (朝倉書店, 2000).

- [10] B. J. Alder and T. E. Wainwright, Phys. Rev. A **1**, 18 (1970).
- [11] L. Sjögren and A. Sjölander, J. Phys. C **12**, 4369 (1979).
- [12] K. Binder and W. Kob, "*Glassy materials and disordered solids*", (World Scientific, 2005).
- [13] R. Kubo, M. Toda, and N. Hashitsume, "*Statistical physics II: Nonequilibrium statistical mechanics*", (Springer-Verlag, 1992).
- [14] M. D. Ediger, Annu. Rev. Phys. Chem. **51**, 99 (2000); H. Sillescu, J. Non-Cryst. Solids **243**, 81 (1999); R. Richert, J. Phys.: Condens. Matter **14**, R703 (2002).
- [15] 山本量一, 小貫明, 日本物理学会誌 **60**, 603 (2005).
- [16] E. R. Weeks, J. C. Crocker, A. C. Levitt, A. Schofield, and D. A. Weitz, Science **287**, 627 (2000).
- [17] R. Yamamoto and A. Onuki, Phys. Rev. E **58**, 3515 (1998).
- [18] C. Toninelli, M. Wyart, L. Berthier, G. Biroli, and J.-P. Bouchaud, Phys. Rev. E **71**, 041505 (2005).
- [19] G. Biroli, J.-P. Bouchaud, K. Miyazaki, and D. R. Reichman, Phys. Rev. Lett. **97**, 195701 (2006).
- [20] 宮崎州正, 物性研究 **8** 月号, 621 (2007).